

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-012029

(43)Date of publication of application : 14.01.2000

(51)Int.Cl.

H01M 4/58
H01M 4/02
H01M 10/40

(21)Application number : 10-177506

(71)Applicant : SHIN KOBE ELECTRIC MACH CO LTD

(22)Date of filing : 24.06.1998

(72)Inventor : URAOKA YASUSHI
NAKAI KENJI

(54) NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To suppress the elution of manganese and lengthen the life of a nonaqueous electrolyte secondary battery using lithium manganate (LiMn_2O_4) as the positive active material.

SOLUTION: In lithium manganate, an average particle size (D) is set so that $30 \leq D \leq 35 \mu\text{m}$, 10% particle size (D10) is set as $10 \leq D_{10} \leq 20 \mu\text{m}$, 50% particle size (D50) is set as $25 \leq D_{50} \leq 32 \mu\text{m}$, 90% particle size (D90) is set made as $55 \leq D_{90} \leq 70 \mu\text{m}$, and part of manganese is substituted with a transition metal or an alkali earth metal.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-12029

(P2000-12029A)

(43) 公開日 平成12年1月14日 (2000.1.14)

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	チーコード (参考)
H 0 1 M 4/58		H 0 1 M 4/58	5 H 0 0 3
4/02		4/02	C 5 H 0 1 4
10/40		10/40	Z 5 H 0 2 9

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願平10-177506

(22) 出願日 平成10年6月24日 (1998. 6. 24)

(71) 出願人 000001203

新神戸電機株式会社

東京都中央区日本橋本町2丁目8番7号

(72) 発明者 浦岡 靖

東京都中央区日本橋本町2丁目8番7号

新神戸電機株式会社内

(72) 発明者 中井 賢治

東京都中央区日本橋本町2丁目8番7号

新神戸電機株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非水電解質二次電池

(57) 【要約】

【課題】正極活性物質としてマンガン酸リチウム (L i M n₂ O₄) を用いた非水電解質二次電池のマンガンの溶出を抑制し、長寿命化をはかる。

【解決手段】マンガン酸リチウムの平均粒子径 (D) を $30 \leq D \leq 35 \mu\text{m}$ とし、10% 粒子径 (D10) を、 $10 \leq D10 \leq 20 \mu\text{m}$ 、50% 粒子径 (D50) を、 $25 \leq D50 \leq 32 \mu\text{m}$ 、90% 粒子径 (D90) を、 $55 \leq D90 \leq 70 \mu\text{m}$ とするとともに、マンガンの一部を遷移金属やアルカリ土類金属元素で置換した化合物を用いる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】リチウムを挿入、放出が可能な正極活物質を用いた非水電解質二次電池において、前記正極活物質として用いるスピネル構造を有するマンガン酸リチウム (LiMn_2O_4) の平均粒子径 (D) が $30 \leq D \leq 35 \mu\text{m}$ であり、10%粒子径 (D10) が $10 \leq D10 \leq 20 \mu\text{m}$ 、50%粒子径 (D50) が $25 \leq D50 \leq 32 \mu\text{m}$ 、90%粒子径 (D90) が $55 \leq D90 \leq 70 \mu\text{m}$ であることを特徴とする非水電解質二次電池。

【請求項2】前記マンガン酸リチウムのマンガンの一部をV、Cr、Fe、Co、Ni、Cu、Moからなる群から選ばれた少なくとも1種類の元素で置換した請求項1記載の非水電解質二次電池。

【請求項3】前記マンガン酸リチウムのマンガンの一部をMg、Ca、Sr、Ba、Mgからなる群から選ばれた少なくとも1種類の元素で置換した請求項1又は請求項2記載の非水電解質二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、正極活物質としてマンガン酸リチウムを用いた非水電解質二次電池に関するものである。

【0002】

【従来の技術】電子技術の進歩により小型、ポータブル化が進み、電源として高エネルギー密度の電池が望まれている。従来の二次電池として鉛蓄電池、ニッケル-カドミウム電池、ニッケル-水素電池などが挙げられるが、エネルギー密度の点においては、これらの電池では未だ不十分である。そこで、これらの電池に替わるものとして、高エネルギー密度の非水電解質二次電池（以下リチウム二次電池と記す）が開発され急速に普及している。現在、4V級リチウム二次電池として、正極活物質に LiCoO_2 を用いた電池が実用化されており、 LiNiO_2 を正極活物質として実用化する試みも進められている。しかしながら、リチウムとマンガンの複合酸化物である LiMn_2O_4 を正極に用いた電池は、充放電サイクルにともない、正極活物質中のマンガンの電解液中に溶出し、容量が低下するという問題点があるため、一部の用途を除いて実用化には至っていないのが現状である。

【0003】これらに対して資源量が豊富であり、安価であるマンガンを使用した、スピネル構造を有するマンガン酸リチウム (LiMn_2O_4) の使用が提案されている。この LiMn_2O_4 の放電電圧は、4V付近と2.8V付近の2段のプラトーを示すという特徴がある。このうち4V付近の領域を使用し、4.5～3.0Vまでの電位範囲で充放電を繰り返す技術の開発が進められている。しかしながら、リチウムとマンガンの複合酸化物である LiMn_2O_4 を正極に用いた電池は、充放電サイクルにともない、正極活物質中のマンガンの電解液中に溶出し、容量が低下するという問題点があるため、一部の用途を除いて実用化には至っていないのが現状である。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明が解決しようとする課題は、上記正極活物質として用いているマンガン酸リチウムから、電解液へのマンガンの溶出を抑制することによって長寿命な非水電解質二次電池を提供することである。

【0005】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するために、第一の発明ではリチウムを挿入、放出が可能な正極活物質を用いた非水電解質二次電池において、前記正極活物質として用いるスピネル構造を有したマンガン酸リチウム (LiMn_2O_4) の平均粒子径 (D) が $30 \leq D \leq 35 \mu\text{m}$ であり、10%粒子径 (D10) が $10 \leq D10 \leq 20 \mu\text{m}$ 、50%粒子径 (D50) が $25 \leq D50 \leq 32 \mu\text{m}$ 、90%粒子径 (D90) が $55 \leq D90 \leq 70 \mu\text{m}$ であることを特徴とし、第二の発明では前記マンガン酸リチウムのマンガンの一部をV、Cr、Fe、Co、Ni、Cu、Moからなる群から選ばれた少なくとも1種類の元素で置換したことを特徴とし、第三の発明では前記マンガン酸リチウムのマンガンの一部をMg、Ca、Sr、Ba、Mgからなる群から選ばれた少なくとも1種類の元素で置換したことを特徴としている。

【0006】

【発明の実施の形態】筆者らは、正極活物質と電解液との接触面積を低減させることによって、マンガンの溶出量が抑制できること及び正極活物質の平均粒子径に最適範囲があることを見出したものである。なお、特開8-17471号公報によると、正極活物質の比表面積を $0.5 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下にすることにより、放電容量が増加する効果が報告されている。これに対して、本発明において、正極活物質のうち、あらかじめ決められた粒子径以下の微粉を取り除くことによって、正極活物質の電解液との接触面積を低減させることができ、放電容量やサイクル寿命特性を向上できることを見出した。また、マンガン酸リチウムのマンガンの一部を、遷移金属やアルカリ土類金属元素に置換することにより充放電特性の劣化をさらに抑制できることを見出したものである。

【0007】1. 正極

後述する粒子径のリチウムマンガン複合酸化物、導電助剤としては平均粒子径 $3 \mu\text{m}$ の炭素粉末、結着剤としてポリフッ化ビニリデン（以下、PVdFと略す）とを85:9:6の重量%で混合する。そこに、N-メチル-2-ピロリドンを投入混合して、スラリー状の溶液を作製する。厚み $20 \mu\text{m}$ のアルミニウム箔の両面にこの混合溶液を塗布し、溶剤を乾燥した後、ローラプレス機にて圧延して作製し、54mm幅で長さが450mmに切断して短細状の正極を作製した。

【0008】2. 負極

負極活物質としては平均粒径 $20 \mu\text{m}$ の炭素材料及ポリフッ化ビニリデン (PVdF) の結着剤を92:8の重

量%で混合し、N-メチル-2-ピロリドンを投入混合して、スラリー状の溶液を作製する。厚み10 μ mの銅箔の両面にこのスラリーを塗布し、溶剤を乾燥した後、ロープレス機にて圧延して、負極合剤電極を作製し、その後56mm幅で、長さが490mmに切断して矩冊状の負極を作製した。本発明で使用できる負極活物質としてはビッチコークス、石油コークス、黒鉛、炭素繊維、活性炭等、もしくはこれらの混合物などが挙げられる。

【0009】3. 電池

上記した方法で作製した正極、負極とを厚さ40 μ m、幅58mmのポリエチレン微多孔膜からなるセパレータを介して捲回し、スパイラル状の捲回群を作製する。この捲回群を電池缶に挿入し、予め負極集電体の銅箔に溶接しておいたニッケルタブ端を電池缶底に溶接する。次にエチレンカーボネートとジメチルカーボネートを体積比で1:2に混合した溶液に LiPF_6 を1mol/lの濃度で溶解した電解液を電池容器に5ml注入した。次に、予め正極集電体のアルミニウム箔に溶接したアルミニウムタブ端子を蓋に溶接して、蓋を絶縁性のガasketを介して電池缶の上部に配置させ、この部分をかしめて密閉し、直径18mm、高さ65mmの円筒型電池を作製した。なお、電解液に用いられる有機溶媒としては、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジエトキシエタン、ジエチルカーボネート、アセチラクトン、テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル、スルホラン、アセトニトリル等の単独もしくは二種類以上の混合溶媒が使用でき、電解質も LiClO_4 、 LiPF_6 、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiCl 、 LiBr 、 $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{Li}$ 、 $\text{Li}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2\text{N}$ 、 $\text{Li}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{N}$ 、 LiAsF_6 などが使用できる。

【0010】4. 放置試験及びサイクル寿命試験
作製した電池を25℃において、充放電電流を300mAとし、充電終止電圧4.3V、放電終止電圧3.0Vの条件下で充放電試験を5サイクル行う。その後、充電状態の電池を50℃の雰囲気中に3日間保存する。そして、電池を分解し電解液中へのマンガンの溶出量をICPで測定した。また25℃において充放電電流を300mAとし、充電終止電圧4.3V、放電終止電圧3.0Vの条件下で充放電サイクル試験を行い、10サイクル目の放電容量と、300サイクル時点での放電容量の比率（以下、容量維持率と呼ぶ）を測定した。

【0011】

【実施例】以下に本発明の実施例を詳細に説明する。但し、本発明はこれらに限定されるものではない。市販のマンガン酸リチウムを分級して、表1に示すような粒子径の異なる5種類の粉末(a~e)を作製した。なお、粉末の粒子径は、レーザー回折式の粒度分布測定装置で測定した。そして、測定条件として、平均粒子径(D)、10%粒子径(以下、D10と呼ぶ)、50%粒子径(以下、D50と呼ぶ)及び90%粒子径(以下、D90と呼ぶ)で比較した。これらの粒子径の異なる粉末を正極用活物質に使用して、電池を作製し電解液中へのマンガンの溶出量をICPで測定した結果を図1に示す。図1より、平均粒径の小さいa及びbでは電解液中へのマンガンの溶出量が多いものの、平均粒子径が30~35 μ mであるc及びdにおいては、マンガンの溶出が減少していることがわかる。平均粒径の大きいeにおいても、cおよびdと同様にマンガン溶出が抑制されている。しかしながら、平均粒径の大きいeにおいては、前記したスラリーが塗着しにくいという問題点が認められた。

【0012】

【表1】

測定条件	LiMn ₂ O ₄ 粉末粒径 (μ m)				
	a	b	c	d	e
D	20	25	30	35	50
D10	5	8	13	16	24
D50	15	22	27	31	42
D90	42	51	58	63	101

【0013】粒子径の異なる LiMn_2O_4 (a~e)を用いた電池の、容量維持率を図2に示す。図2より、平均粒径が小さいa、bでは、初期の放電容量は小さく、充放電サイクルにともなう容量低下率が大きくなり、300サイクル時点では初期容量の65%以下となる。平均粒子径が30~35 μ mであるcおよびdにおいては、充放電サイクルにともなう容量低下率が小さく、300サイクル時点では初期容量の85%以上を維持している。平均粒径が大きいeは、初期の放電容量は増加するが、充放電サイクルにともなう容量低下率がさらに大き

くなり、300サイクル時点では初期容量の約80%以下となる。

【0014】正極活物質としてスピネル構造を有したマンガン酸リチウム(LiMn_2O_4)を用いた実施例を示したが、マンガンの一部を他の遷移金属やアルカリ土類金属元素で置換した場合においても同様な効果が認められた。また、負極として、リチウム金属、リチウム合金及びリチウムを吸蔵、放出できる他の材料であってもよい。また、電解液としてエチレンカーボネートとジメチルカーボネートとを体積比で1:2に混合したものに、

六フッ化リン酸リチウムを 1.0mol/dm^3 で溶解したものをを用いたが、前記したような他の溶媒にリチウム塩を溶解した電解液でも同様である。また、本実施例では円筒型電池を例として記載しているが角型、コイン型等、種々の形状の電池に適用できる。

【0015】

【発明の効果】本発明の非水電解質二次電池によれば、マンガン酸リチウムの細かな粉末の部分をカットしたり、マンガンの一部をV、Cr、Fe、Co、Ni、C

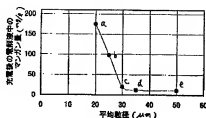
u、Moなどの遷移金属やMg、Ca、Sr、Ba、Mgなどのアルカリ土類金属元素で置換することによって、電解液へのマンガンの溶出が抑制され、充放電特性が優れた電池が得られる。

【図面の簡単な説明】

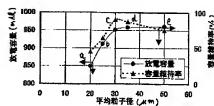
【図1】正極活物質の平均粒径とマンガンの溶出量の関係。

【図2】正極活物質の平均粒径に対する放電容量の関係。

【図1】



【図2】



フロントページの続き

Fターム(参考) 5H003 AA00 AA04 BB05 BC06 BD02
BD03
5H014 AA02 EE10 HH00 HH01
5H029 AJ05 AJ07 AK03 AL06 AL07
AL08 AM01 AM02 AM03 AM04
AM05 AM07 BJ02 BJ03 DJ17
HJ01 HJ05